



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

SAD
#2
2.21.01

Art Unit : 1742
Examiner : WILKINS
Serial No. : 09/680,088
Filed : October 5, 2000
Inventors : Seiji Nabeshima
: Yasuo Kishimoto
: Shuji Takeduchi
Title : RUST-RESISTANT
: CALCIUM STEEL

36th Floor
1600 Market Street
Philadelphia, PA 19103

Docket: 1396-00

Dated: November 20, 2000

CLAIM FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. §119

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

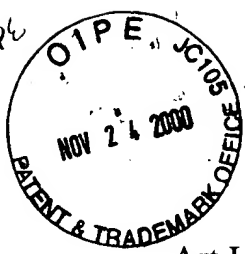
We submit herewith the certified copy of Japanese Patent Application No. Hei 11-285471, filed October 6, 1999, the priority of which is hereby claimed.

Respectfully submitted,

Austin R. Miller
Austin R. Miller
Reg. No. 16,602
Attorney for Applicants

ARM:lh
(215) 563-1810

RECEIVED
JAN 23 2001
C 1700 MAIL ROOM



1748 0500
GR 1220

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Art Unit :
Examiner :
Serial No. : 09/680,088 ✓
Filed : October 5, 2000
Inventors : Seiji Nabeshima
 : Yasuo Kishimoto
 : Shuji Takeuchi
Title : RUST-RESISTANT
 : CALCIUM STEEL

36th Floor
1600 Market Street
Philadelphia, PA 19103

Docket: 1396-00

Dated: November 20, 2000

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

Certificate of Mailing Under 37 CFR 1.8

For

Postcard

Claim for Priority Under 35 U.S.C. §119
Certified Copy of Japanese Appln. No. Hei 11-285471

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service as First Class Mail in an envelope addressed to Assistant Commissioner for Patents, Washington, DC 20231, on the date appearing below.

Name of Applicant, Assignee, Applicant's Attorney
or Registered Representative:

Schnader Harrison Segal & Lewis
36th Floor
1600 Market Street
Philadelphia, PA 19103
(215) 563-1810

By: Austin R. Miller

Date: Nov. 20, 2000

RECEIVED
JAN 23 2001
TO 1700 MAIL ROOM



PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of
the following application as filed with this Office.

Date of Application: October 6, 1999

Application Number: Hei 11-285471

Applicant(s): Kawasaki Steel Corporation

RECEIVED
JUN 23 2001
10 11 3 AM '00M

August 11, 2000

Commissioner,

Patent Office

Kozo OIKAWA

Certification No. 2000-3063757

9/686 088 00F43



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

TC 1942

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 1999年10月 6日

出 願 番 号
Application Number: 平成11年特許願第285471号

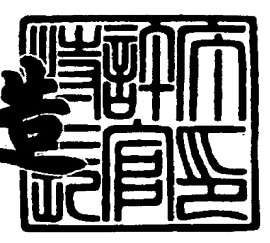
出 願 人
Applicant(s): 川崎製鉄株式会社

RECEIVED
JAN 23 2001
TC 1100 & TEL ROOM

2000年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2000-3063757

【書類名】 特許願

【整理番号】 99J00839

【提出日】 平成11年10月 6日

【あて先】 特許庁長官 近藤 隆彦 殿

【国際特許分類】 C22C 38/00

【発明の名称】 発錆増加の少ないC a 含有鋼

【請求項の数】 2

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社
技術研究所内

【氏名】 鍋島 誠司

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社
技術研究所内

【氏名】 岸本 康夫

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製鉄株式会社
技術研究所内

【氏名】 竹内 秀次

【特許出願人】

【識別番号】 000001258

【氏名又は名称】 川崎製鉄株式会社

【代理人】

【識別番号】 100059258

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 暁秀

【選任した代理人】

【識別番号】 100072051

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 興作

【選任した代理人】

【識別番号】 100098383

【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 純子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015093

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9705488

【ブループの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 発錆増加の少ないCa含有鋼

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Ca含有鋼中に含まれるCaOを含有する酸化物系介在物のうち直径が $2 \mu\text{m}$ 以上の酸化物系介在物の80%以上について、その平衡S溶解量(%S) inc. が0.03wt%以下となるように、介在物組成および鋼中S濃度を制御したことを特徴とする、発錆増加の少ないCa含有鋼。

【請求項 2】 請求項 1 において、平衡S溶解量(%S) inc.として、前記酸化物系介在物の組成から計算される光学的塩基度、鑄造温度および鋼の成分をパラメータとして下記式(1) によって計算される値を用いることを特徴とする、発錆増加の少ないCa含有鋼。

記

$$\log(\%S) \text{ inc.} = (21920 - 54640\Lambda) / T + 43.6\Lambda - 23.9 - \log[a_0] + \log[\text{wt}\%S] \quad \text{--- (1)}$$

ここで、

T : 連続鑄造時の鑄造温度 (K)

[wt%S] : 鋼中S濃度

[a_0] : 連続鑄造時の鑄造温度での溶鋼の酸素活量

・ Al脱酸時

$$\log a_0 = (-64000 / T + 20.57 - 2 \log[\text{wt}\%Al] - 0.086[\text{wt}\%Al] - 0.102[\text{wt}\%Si]) / 3$$

・ Ti脱酸時

$$\log a_0 = (-60709 / T + 20.97 - 2 \log[\text{wt}\%Ti] - 0.084[\text{wt}\%Ti]) / 3$$

ただし、Al, Ti含有時は a_0 が小さい方を選択

Λ : 酸化物系介在物の光学的塩基度

$$\Lambda = 1.0X(\text{CaO}) + 0.605X(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.61X(\text{TiO}_2) + 0.78X(\text{MgO}) + 0.48X(\text{SiO}_2) + 0.55X(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 0.59X(\text{MnO}) \quad \text{--- (2)}$$

X(MmOn) : 酸化物の陽イオン等量

$$X(\text{MmOn}) = n \times N(\text{MmOn}) / \sum (n \times N(\text{MmOn})) \quad \text{--- (3)}$$

N(MmOn) : 酸化物のモル分率

n : 酸化物中の酸素の価数

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、発錆増加の少ないCa含有鋼に関し、特に酸化物系介在物の低融点化によるクラスター状の巨大介在物の生成や連続鋳造でのノズル詰まりの発生を防止すると共に、硫化物系介在物の熱間圧延時における変形能を低下させるために、溶鋼中にCa (Ca合金) を添加した場合に懸念される、鋼中に含まれるCaOを含有した酸化物系介在物に起因した製品表面における錆の発生を効果的に防止しようとするものである。

【0002】

【従来の技術】

低炭素鋼や極低炭素鋼等の普通鋼ならびに各種ステンレス鋼、特にそれらの薄鋼板においては、製品表面が美麗であることが要求されている。これらの鋼は、AlやTi, Si等による脱酸によって低酸素鋼とするのが一般的であるが、Al脱酸やTi脱酸後の鋼中には通常10~80 ppm程度の酸素量に相当する Al_2O_3 やTi酸化物を主とする酸化物系介在物が不可避免的に残留する。

このような Al_2O_3 やTi酸化物を主とする酸化物系介在物は、連続鋳造においてタンディッシュからモールドへ注湯するために使用するイマージョンノズルの内壁に付着堆積し、ノズルの閉塞を引き起こして安定鋳造を阻害するだけでなく、詰まり物の剥離、混入により、铸件、製品における介在物性欠陥となる。また、ノズル詰まりによって、鋳型内の溶鋼流動に偏流をきたし、鋳型内湯面のパウダーの巻き込みの原因となる。さらに、 Al_2O_3 やTi酸化物はクラスター状となって薄鋼板の表層部に残留し、製品板に筋状欠陥を発生させて表面の美麗さを損なう原因ともなる。

【0003】

上記したような Al_2O_3 , Ti酸化物に起因した問題を解決する方法として、アルミ脱酸した溶鋼にCaを添加して、CaOと Al_2O_3 からなる酸化物組成とする方法が知られている（例えば特開昭61-276756号公報、特開昭58-154447号公報、特開

平 6 -49523号公報等)。

この方法は、Caの添加によって Al_2O_3 とCaを反応させ、 $CaO \cdot Al_2O_3$, $12CaO \cdot 7Al_2O_3$, $3CaO \cdot Al_2O_3$ 等を主成分とする低融点の酸化物を形成させることによって所期した目的を達成しようとするものである。

【0 0 0 4】

一方、耐HIC 鋼やバーリング性を要求される薄板用鋼では、鋼中のMn S が耐HIC 特性やバーリング性に悪影響を及ぼすために、Caを添加してMn S の生成を抑制する方法が知られている(例えば特開昭56-9317号公報)。

しかしながら、溶鋼中へCaを添加すると、このCaが鋼中のSと反応してCa S を形成するが、このCa S が発錆の原因となる。

【0 0 0 5】

この点、特開平 6 -559号公報では、かような発錆を防止するために、鋼中に残留するCa量を 5 ppm 以上 10ppm未満とすることを提案しているが、たとえCa量を 10 ppm未満にしても、鋼中に残留する酸化物組成が適正でない場合、特に介在物中のCaO濃度が高い場合には、鋼中に残留するCaO含有酸化物の周囲にCa S が生成し、それが起点となって錆が生成する。

その結果、製品の発錆までの時間が短くなって、錆の発生量が増加し、製品の表面性状の劣化を余儀なくされる。

【0 0 0 6】

【発明が解決しようとする課題】

この発明は、上述したように、ノズル詰まりの防止、 Al_2O_3 やTi酸化物の無害化および硫化物の制御などを目的としてCaを添加した鋼において、従来問題となっていた、介在物に起因した発錆を有利に解決することを目的とする。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

さて、発明者らは、上記の目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、鋼中に残留するCaO含有酸化物系介在物が全てその周囲にCa S を生成し、発錆の起点となるのではなく、その組成によっては酸化物中のSの溶解度が低下し、温度低下時、凝固時においても介在物周囲でのCa S の生成が少なく、発錆の起点となり

にくい酸化物も存在するという新規知見を得た。

この発明は、上記の知見に立脚するものである。

【0008】

すなわち、この発明は、Ca含有鋼中に含まれるCaOを含有する酸化物系介在物のうち直径が $2\mu\text{m}$ 以上の酸化物系介在物の80%以上について、その平衡S溶解量(%S)inc.が0.03wt%以下となるように、介在物組成および鋼中S濃度を制御したことを特徴とする、発錆増加の少ないCa含有鋼である。

【0009】

この発明において、平衡S溶解量(%S)inc.としては、前記酸化物系介在物の組成から計算される光学的塩基度、鑄造温度および鋼の成分をパラメータとして下記式(1)によって計算される値を用いることが好ましい。

記

$$\log(\%S)inc. = (21920 - 54640\Lambda) / T + 43.6\Lambda - 23.9 - \log[a_0] + \log[\text{wt}\%S] \quad \text{--- (1)}$$

ここで、

T : 連続鑄造時の鑄造温度 (K)

[wt%S] : 鋼中S濃度

[a_0] : 連続鑄造時の鑄造温度での溶鋼の酸素活量

・ Al脱酸時

$$\log a_0 = (-64000/T + 20.57 - 2\log[\text{wt}\%Al] - 0.086[\text{wt}\%Al] - 0.102[\text{wt}\%Si]) / 3$$

・ Ti脱酸時

$$\log a_0 = (-60709/T + 20.97 - 2\log[\text{wt}\%Ti] - 0.084[\text{wt}\%Ti]) / 3$$

ただし、Al, Ti含有時は a_0 が小さい方を選択

Λ : 酸化物系介在物の光学的塩基度

$$\Lambda = 1.0X(\text{CaO}) + 0.605X(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.61X(\text{TiO}_2) + 0.78X(\text{MgO}) + 0.48X(\text{SiO}_2) + 0.55X(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 0.59X(\text{MnO}) \quad \text{--- (2)}$$

X(MmOn) : 酸化物の陽イオン等量

$$X(\text{MmOn}) = n \times N(\text{MmOn}) / \sum (n \times N(\text{MmOn})) \quad \text{--- (3)}$$

N(MmOn) : 酸化物のモル分率

n : 酸化物中の酸素の価数

【0 0 1 0】

【発明の実施の形態】

以下、この発明を完成させるに至った実験結果について説明する。

Ar雰囲気の高周波溶解炉にて、極低炭素鋼（C：0.0015～0.0025wt%，Mn：0.15～0.22wt%，P：0.008～0.015 wt%，S：0.002～0.020 wt%）を、Si脱酸後（Si：0.01～2.0 wt%）、Al脱酸またはTi脱酸またはAl-Ti脱酸した後、Ca添加（Fe-Ca，CaSi，Ca：0.0005～0.0040wt%）を施して、酸化物組成を、 Al_2O_3 、Ti酸化物、 Al_2O_3 -Ti酸化物、または SiO_2 を含有する酸化物から、さらにCaOを含有する酸化物に制御した。

この際、Al，Ti，SiおよびCaの濃度を変えることによって、鋼中の酸化物組成を変更した。

この溶鋼を鑄造し、鋼塊中における大きさが $2\mu\text{m}$ 以上の介在物について、その組成および形態をEPMAおよびSEM-EDXによって調査した。

また、この鋼塊を圧延した薄鋼板から試験片を採取し、この試験片を恒温恒湿槽試験器（温度：60℃、湿度：95%）にて24時間の曝露試験を行った。そして、曝露試験を行った試験片中の介在物についてもその組成および形態をEPMA、SEM-EDXにて調査し、発錆と酸化物組成との関係を求めた。

【0 0 1 1】

図1に、鋼塊中の介在物のEPMA測定結果を示す。

同図に示したとおり、低融点のCaO濃度の高い $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物（47wt%CaO-51wt% Al_2O_3 -2wt% Ti_2O_3 ）では、介在物の内部および周囲にCaSが析出しているのに対し、CaO濃度の低い $\text{CaO}-\text{Ti}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$ 介在物（23wt%CaO-28wt% Al_2O_3 -47wt% Ti_2O_3 ）では、介在物の内部および周囲にCaSはほとんど析出していない。

また、酸化物中にCaSの析出している鋼塊の薄鋼板では、発錆量が多く、しかも酸化物を起点として錆が生成していることが判明した。

【0 0 1 2】

他の鋼塊の介在物組成についても数多く調査し、酸化物組成とCaSの析出状態および発錆状況から検討を重ねた結果、CaO濃度が高いすなわち酸化物の光学的

塩基度が高いほど酸化物の周囲にCaSが析出し、発錆の起点となることが判明した。

さらに、検討を繰り返した結果、CaSの生成量、発錆量は、酸化物のサルファイドキャパシティが高く、しかも鋳造温度での溶鋼の酸素活量が小さいほど増加することが判明した。

【0013】

そこで、最終的な指標として、酸化物の光学的塩基度と、AlまたはTi濃度から求められる鋳造時の酸素活量を用いD.J.Sosinskyら (D.J.Sosinsky and I.D.Somerville, Met.Trans.B., 1986, Vol.17B, pp.331-337) が下記式(1) により求めた鋳造温度での酸化物の平衡S溶解量(%S) inc.を指標として調査したところ、その値が大きくなるほど酸化物の周囲に多量のCaSが生成し、その結果、発錆量が増加することが判明した。

なお、式中の酸化物の光学的塩基度 Λ の値は、酸化物の組成より次式(2) からJ.A.Duffy ら (J.A.Duffy and M.D.Ingram, J.Inor. Nuclear Chem., 1975, Vol. 37, pp.1203-1206) による各酸化物の係数を用いて求めた。

【0014】

記

$$\log(\%S) \text{ inc.} = (21920 - 54640\Lambda) / T + 43.6\Lambda - 23.9 - \log[a_0] + \log[\text{wt}\%S] \quad \text{--- (1)}$$

ここで、

T : 連続鋳造時の鋳造温度 (K)

[wt%S] : 鋼中S濃度

[a_0] : 連続鋳造時の鋳造温度での溶鋼の酸素活量

・ Al脱酸時

$$\log a_0 = (-64000/T + 20.57 - 2\log[\text{wt}\%Al] - 0.086[\text{wt}\%Al] - 0.102[\text{wt}\%Si]) / 3$$

・ Ti脱酸時

$$\log a_0 = (-60709/T + 20.97 - 2\log[\text{wt}\%Ti] - 0.084[\text{wt}\%Ti]) / 3$$

ただし、Al, Ti含有時は a_0 が小さい方を選択

Λ : 酸化物系介在物の光学的塩基度

$$\Lambda = 1.0 X(\text{CaO}) + 0.605 X(\text{Al}_2\text{O}_3) + 0.61 X(\text{TiO}_2) + 0.78 X(\text{MgO}) + 0.48 X(\text{SiO}_2) \\ + 0.55 X(\text{Cr}_2\text{O}_3) + 0.59 X(\text{MnO}) \quad \text{--- (2)}$$

$X(\text{MmOn})$: 酸化物の陽イオン等量

$$X(\text{MmOn}) = n \times N(\text{MmOn}) / \sum (n \times N(\text{MmOn})) \quad \text{--- (3)}$$

$N(\text{MmOn})$: 酸化物のモル分率

n : 酸化物中の酸素の価数

なお、介在物中のTiの酸化物の存在形態としては、前述のEPMA測定結果に示すように Ti_2O_3 が主であるが、(2) 式によって Λ を計算する場合には、これを TiO_2 に換算して $X(\text{TiO}_2)$ を算出して差し支えない。

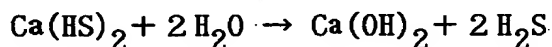
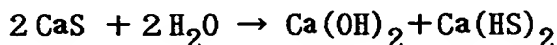
【0015】

次に、図2に、(1)，(2)式より求めた鑄造温度での酸化物の平衡S溶解量(%S) inc.と恒温恒湿槽試験器（温度：60℃、湿度：95%）を用いた発錆試験での酸化物周囲の発錆確率との関係について調べた結果を示す。

同図に示したとおり、酸化物の平衡S溶解量(%S) inc.が大きくなるに従って酸化物周囲の発錆確率は増加し、0.03wt%超になると急激に発錆確率が増加している。

【0016】

発錆試験前の平衡S溶解量(%S) inc.が0.03wt%超の介在物の周囲には、CaSが発生している割合が非常に高い。これは、介在物の周囲に生成したCaSは加水分解性の介在物で、「鉄と鋼第57年第13号 P.301」に示すように



なる加水分解が起こり、また H_2S の解離によって鋼の腐食が促進されるためである。

【0017】

次に、図3に、試験片薄鋼板中の平均酸化物組成から求めた鑄造温度での酸化物の平衡S溶解量(%S) inc.と屋内曝露発錆試験（2週間、平均気温：18℃、平均湿度：62%）での薄鋼板の発生点錆個数との関係について調べた結果を示す。

同図に示したとおり、酸化物の平衡S溶解量(%S) inc.が大きくなるに従って鋼

板での点錆個数は増加し、0.03wt%超になると点錆個数が急激に増加する。

【0018】

このように、鋼の発錆量は、介在物周囲におけるCaSの発生に大きく依存しており、一方このCaSの生成については、酸化物系介在物の組成、鑄造時の温度および溶鋼酸素活量から求められる鑄造温度での酸化物の平衡S溶解量によって評価することができ、その値が0.03wt%超になるとCaSの生成量が増加し、その結果、著しく発錆が増加することが、数多くの実験により解明されたのである。

【0019】

【作用】

この発明は、溶鋼中にCa（Ca合金）を添加したCa含有鋼であれば全てに適合し、特に高炭素鋼、低炭素鋼および極低炭素鋼等の普通鋼ならびにフェライト系、マルテンサイト系およびオーステナイト系のステンレス鋼等で、CaOを含む $2\mu\text{m}$ 以上の酸化物系介在物を含有している鋼に有利に適用することができる。

ここで、Ca含有鋼とは、Ca濃度が0.0005wt%以上の鋼を指す。

このようなCa含有鋼において、Al脱酸鋼ではCaO-Al₂O₃を主とした酸化物が、Ti脱酸鋼ではCaO-Ti酸化物を主とした酸化物が、Al-Ti脱酸鋼ではCaO-Al₂O₃-Ti酸化物を主とした酸化物が、それぞれ鋼中に存在する。また、低Al、低Ti鋼でSi脱酸鋼ではSiO₂が、高Mn鋼ではMnOが、ステンレス等の高Cr鋼ではCr₂O₃が、Mg含有鋼ではMgOが、それぞれ酸化物中に含有するが、この発明は、いずれの酸化物を含有する複合酸化物においても適用可能である。また、その他の不可避的酸化物を含有していても（ $\leq 5\text{wt}\%$ ）適用可能である。

【0020】

また、この発明において、酸化物系介在物のうちでも、粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の粒子だけを対象としたのは、粒径が $2\mu\text{m}$ 未満の微細粒子は発錆の起点になり難いからである。

なお、粒径が $2\mu\text{m}$ 以上の酸化物系介在物について、その全てを、上述したような組成範囲にする必要はなく、少なくとも80%以上の酸化物粒子が適正範囲にあれば良い。

【0021】

この発明では、上述したような酸化物系介在物について、前掲(1)式で計算した酸化物の平衡S溶解量(%S) inc. が0.03wt%以下になるように、介在物組成および鋼中S濃度を制御することを特徴とするものであるが、酸化物の組成は、脱酸剤の選択、添加量の変更などにより制御可能である。

【0022】

図4に、平衡S溶解量(%S) inc. と酸化物中のCaO濃度との関係について調べた結果を例示する。

同図に示したとおり、平衡S溶解量(%S) inc. と酸化物中のCaO濃度との関係は、鋼中S濃度や脱酸手段の違いによって幾分変化するけれども、いずれにしても平衡S溶解量(%S) inc. が0.03wt%以下となるように酸化物中のCaO濃度を制御することにより、製品表面における錆の発生を効果的に防止することができる。

【0023】

なお、クラスター状の巨大介在物の生成や連続 casting でのノズル詰まりの発生を防止するためには、酸化物系介在物の低融点化が必要であり、概ね酸化物の融点を1650℃以下とする必要である。従って、クラスター状の巨大介在物の生成防止、連続 casting でのノズル詰まりの発生防止および製品の発錆抑制の両面から、酸化物組成、鋼中S濃度を選択することが重要である。

また、連続 casting 時の casting 温度は、鋼の凝固温度に加えて10～80℃程度の範囲が一般的である。

【0024】

【実施例】

実施例1

転炉出鋼後、300tonの溶鋼を、RH真空脱ガス装置にて脱炭処理し、成分をC：0.0020wt%，Mn：0.20wt%，P：0.015 wt%，S：0.010 wt%にすると共に、温度を1600℃に調整した。この溶鋼中に、Alを0.5 kg/ton添加し、溶鋼中の溶存酸素濃度を150 ppmまで低下させた。

ついで、この溶鋼に、70wt%Ti-Fe合金を1.2 kg/ton添加し、脱酸した。その後、溶鋼中に、30wt%Ca-60wt%Si 合金ワイヤーを0.3 kg/ton添加し、成分調整を行った。処理後のTi濃度は0.050wt%、Al濃度は0.002wt%、Ca濃度は15 ppmで

あった。

【 0 0 2 5 】

次に、2ストランドスラブ連続鑄造装置にて鑄造を行った。この時の、タンデ
イッシュ内の溶鋼成分は、Ti濃度は 0.050wt%、Al濃度は 0.002wt%、Ca濃度は
15 ppm、S濃度は 0.010wt%であり、鑄造温度は1560℃であった。Arガス吹き無
しで5チャージ連続鑄造後のイマージョンノズル内には付着物はほとんど無かつ
た。

この 220mm厚スラブを、3.5mm まで熱間圧延し、ついで 0.8mmまで冷間圧延し
たのち、780℃で45秒間の焼鈍を行った。

【 0 0 2 6 】

この製品コイルの成分は、Ti濃度：0.040 wt%、Al濃度：0.001 wt%、Ca濃度
：15 ppm、S濃度：0.010 wt%であり、EPMAで測定したコイル中の30個の平均酸
化物組成は (CaO)：20wt%、(Al₂O₃)：20wt%、(TiO₂)：60wt%であった。

これより、鑄造温度での $[a_0] = 0.00076$ 、酸化物系介在物の光学的塩基度 Δ
=0.634、 $[wt\%S] = 0.010$ wt%となり、前掲(1) 式により求めた酸化物の計算平
衡S溶解量(%S) inc.は0.0084wt%であった。

このコイルを、屋内曝露発錆試験(2週間、平均気温：20℃、平均湿度：65%
)に共し、発生した点錆個数を測定したところ20個/100cm²で、Ca無添加のAl脱
酸鋼と同レベルであった。

【 0 0 2 7 】

比較例 1

転炉出鋼後、300tonの溶鋼をRH真空脱ガス装置にて脱炭処理し、成分をC：
0.020 wt%、Mn：0.20wt%，P：0.015 wt%，S =0.010 wt%にすると共に、温
度を1600℃に調整した。この溶鋼中に、Alを1.5 kg/ton添加し、ついで 75wt%Ti
-25wt%Fe合金を 0.6kg/tonを添加し、脱酸した。その後、溶鋼中に、30wt%Ca-60
wt%Si ワイヤー を0.4 kg/ton添加した。処理後のTi濃度は 0.050wt%、Al濃度
は0.035 wt%、Ca濃度は20 ppmであった。

【 0 0 2 8 】

次に、2ストランドスラブ連続鑄造装置にて鑄造を行った。この時の、タンデ

イッシュ内の介在物を調査した結果、 $2\text{wt}\%\text{Ti}_2\text{O}_3$ - $52\text{wt}\%\text{CaO}$ - $46\text{wt}\%\text{Al}_2\text{O}_3$ の球状介在物であった。

また、この時のタンディッシュ内の溶鋼成分は、Ti濃度は $0.050\text{wt}\%$ 、Al濃度は $0.030\text{wt}\%$ 、Ca濃度は 25 ppm 、S濃度は $0.010\text{wt}\%$ であり、鑄造温度は 1560°C であった。Arガス吹き無しで5チャージ鑄造後、イマージョンノズル内には付着物はほとんど無かった。

このスラブを 3.5mm まで熱間圧延し、 0.8 mm まで冷間圧延したのち、 780°C で45秒間の焼鈍を行った。

【0029】

この製品コイルの成分は、Ti濃度： $0.040\text{ wt}\%$ 、Al濃度： $0.030\text{ wt}\%$ 、Ca濃度： 20 ppm 、S濃度： $0.010\text{ wt}\%$ であり、EPEAで測定したコイル中の30個の平均酸化物組成は $(\text{CaO}) : 50\text{wt}\%$ 、 $(\text{Al}_2\text{O}_3) : 48\text{wt}\%$ 、 $(\text{TiO}_2) : 2\text{wt}\%$ であった。

これより、鑄造温度での $[a_0] = 0.00076$ 、酸化物系介在物の光学的塩基度 $\Lambda = 0.6667$ 、 $[\text{wt}\%\text{S}] = 0.010\text{ wt}\%$ となり、前掲(1)式により求めた酸化物の計算平衡S溶解量($\%\text{S})_{\text{inc.}}$ は $0.106\text{wt}\%$ であった。

このコイルを、屋内曝露発錆試験(2週間、平均気温： 20°C 、平均湿度： 65%)に共し、発生した点錆個数を測定したところ $252\text{個}/100\text{cm}^2$ で、Ca無添加のAl脱酸鋼や実施例1に比べると発錆個数の著しい増加を招いた。

【0030】

【発明の効果】

かくして、この発明によれば、Ca含有鋼において従来懸念された、介在物を起点とした発錆の増加を効果的に抑制することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 この発明と比較例の鋼塊中の介在物のEPMA測定結果を示したものである。

【図2】 鑄造温度での酸化物の平衡S溶解量($\%\text{S})_{\text{inc.}}$ と恒温恒湿槽試験器(温度： 60°C 、湿度： 95%)を用いた発錆試験での酸化物周囲の発錆確率との関係を示したグラフである。

【図3】 薄鋼板中の平均酸化物組成から求めた鑄造温度での酸化物の平衡S溶

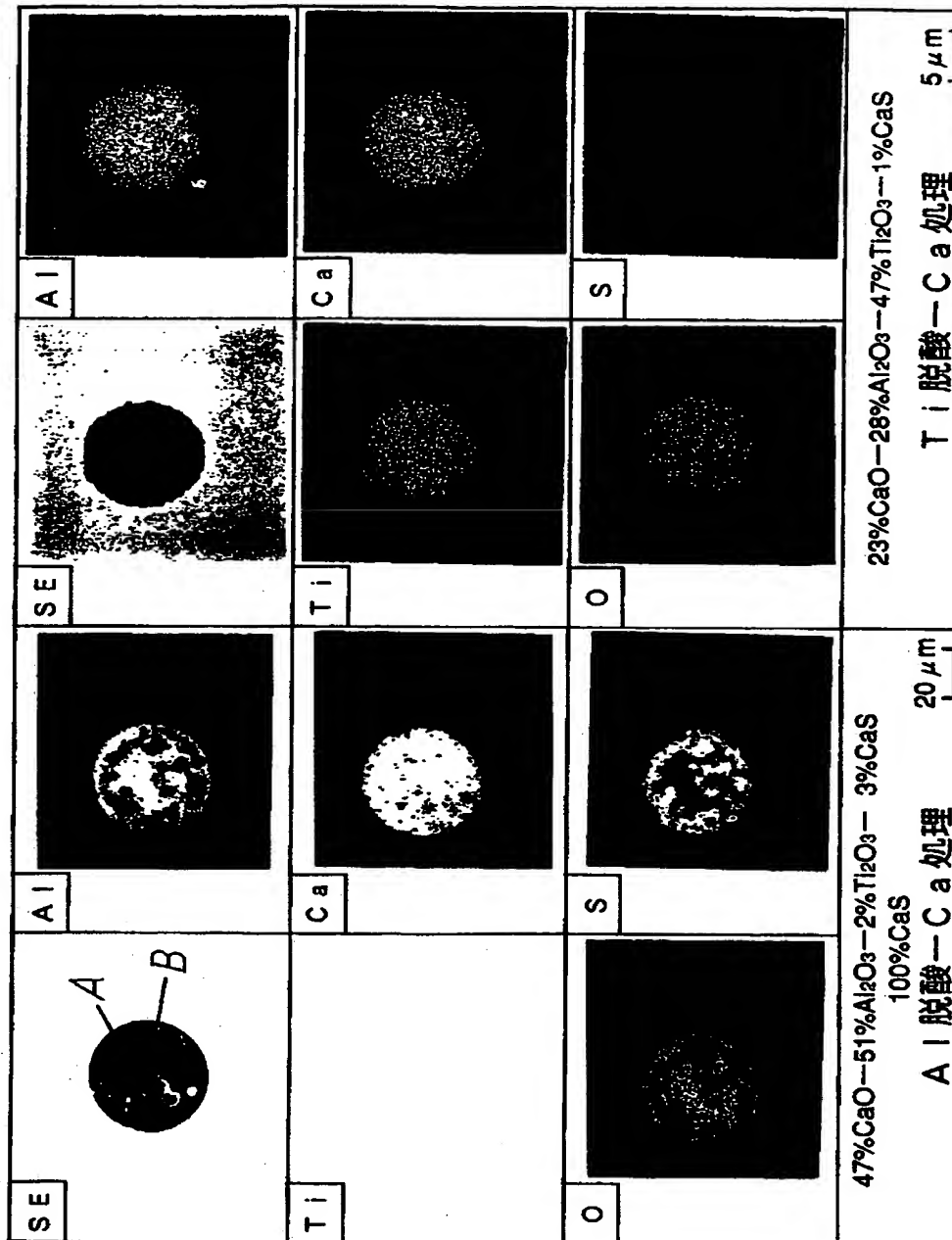
解量(%S) inc.と屋内曝露発錆試験（2週間、平均気温：18℃、平均湿度：62%）での薄鋼板の発生点錆個数との関係を示したグラフである。

【図4】 平衡S溶解量(%S) inc.と酸化物中のCaO濃度との関係を示したグラフである。

【書類名】

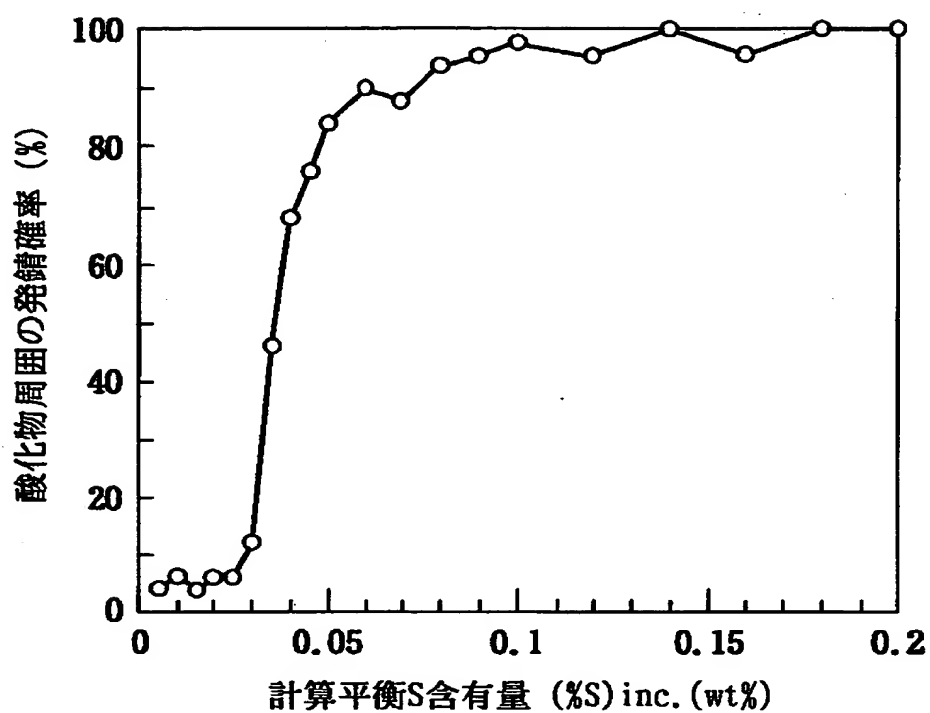
図面

【図 1】

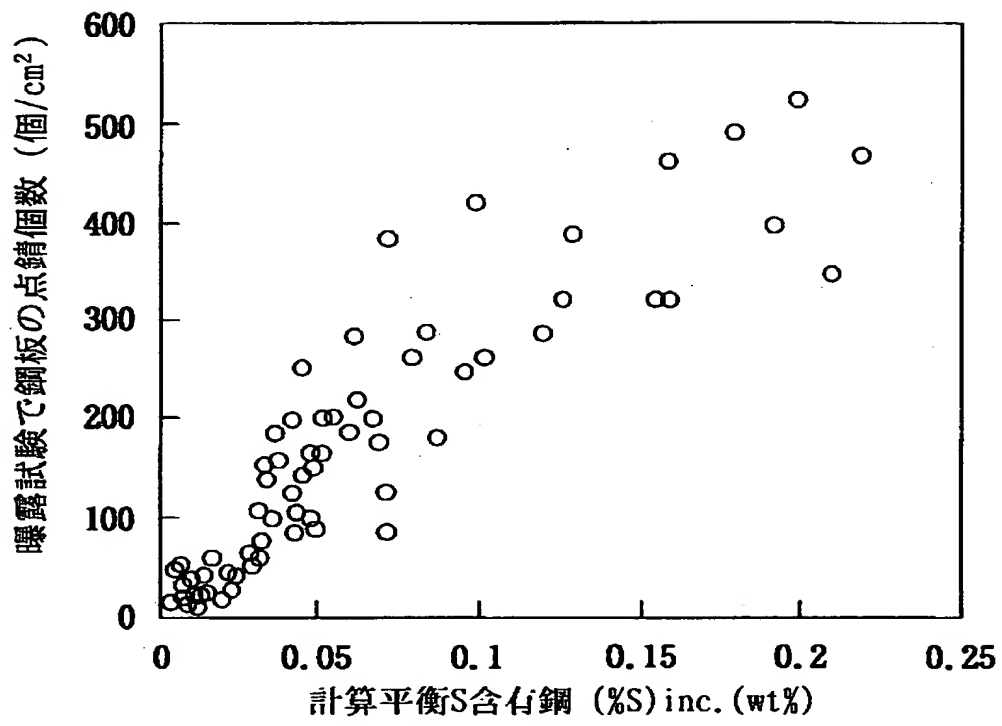


スラブ表層介在物の E P M A 測定結果

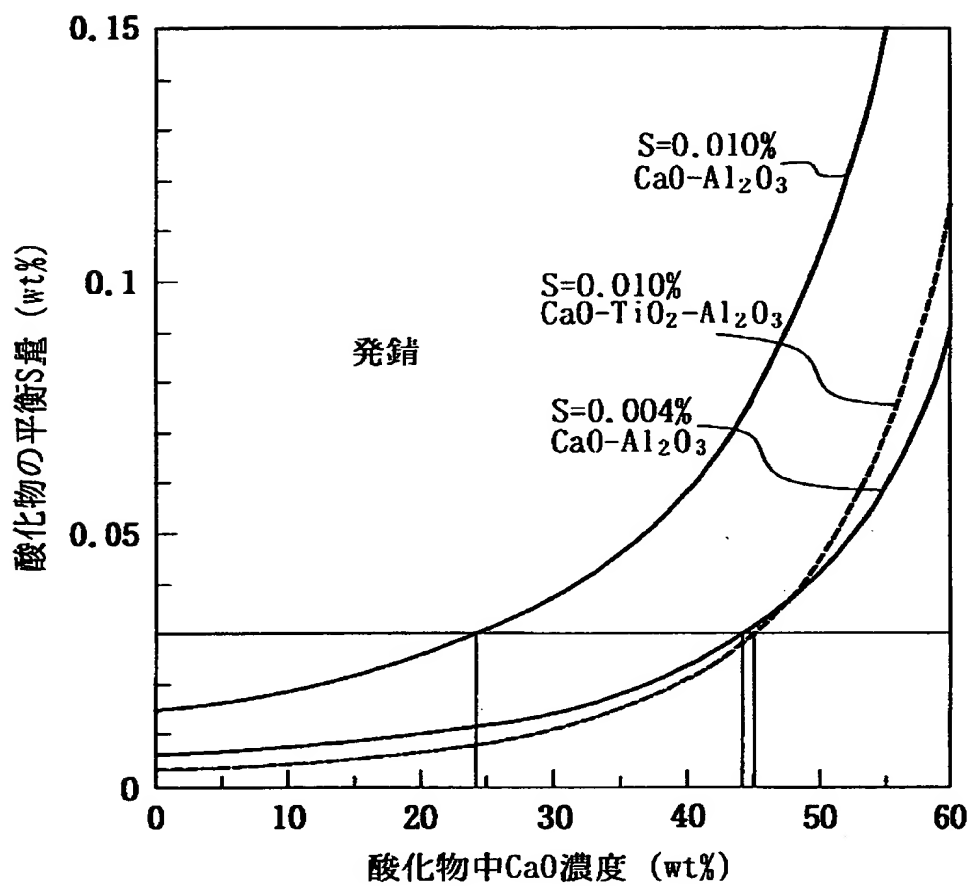
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Ca含有鋼において従来懸念された、介在物を起点とした発錆の増加を効果的に抑制する。

【解決手段】 Ca含有鋼中に含まれるCaOを含有する酸化物系介在物のうち直径が $2\mu\text{m}$ 以上の酸化物系介在物の80%以上について、その平衡S溶解量(%S)inc.が0.03wt%以下となるように、介在物組成および鋼中S濃度を制御する。

【選択図】 図3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001258]

1. 変更年月日 1990年 8月13日

[変更理由] 新規登録

住 所 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

氏 名 川崎製鉄株式会社